

Surfactant bas for soapless lubricants

Patent Number: ☐ US5565127
Publication date: 1996-10-15
Inventor(s): LAUFENBERG ALFRED (AT); WINKELMANN BIRGIT (DE); STROTHOFF WERNER (DE)
Applicant(s):: HENKEL KGAA (DE)
Requested Patent: ☐ DE4206506
Application Number: US19940295804 19941109
Priority Number(s): DE19924206506 19920302; WO1993EP00413 19930222
IPC Classification: C10M173/02 ; C10M133/00
EC Classification: C10M173/02
Equivalents: CA2131312, ☐ EP0629235 (WO9318121), B1, ES2079966T, ☐ WO9318121

Abstract

PCT No. PCT/EP93/00413 Sec. 371 Date Nov. 9, 1994 Sec. 102(e) Date Nov. 9, 1994 PCT Filed Feb. 22, 1993 PCT Pub. No. WO93/18121 PCT Pub. Date Sep. 16, 1993 Soapless lubricant compositions, especially for use in the food and beverage industry, comprising an amphoteric compound, a tertiary amine and/or a salt thereof, and a nonionic surfactant which is one or more of an alkyl dimethylamine oxide or an alkyl oligoglycoside.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (uspto)



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenl gungsschrift
⑩ DE 42 06 506 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 42 06 506.2
㉑ Anmeldetag: 2. 3. 92
㉒ Offenlegungstag: 9. 9. 93

㉓ Int. Cl.⁵:
C 10 M 169/04
C 10 M 173/02
C 11 D 1/66
B 08 B 3/04
B 65 G 45/08
// (C10M 169/04,
133:00,129:16,
105:80)C10N 40:04,
30:04,30:18

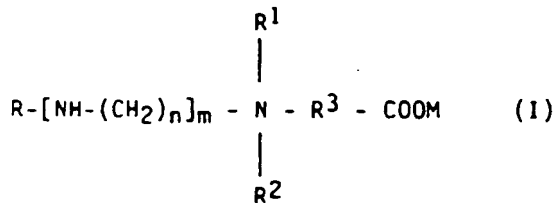
DE 42 06 506 A 1

㉔ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉕ Erfinder:
Laufenberg, Alfred, Dr., 4057 Dormagen, DE;
Winkelmann, Birgit, 4150 Krefeld, DE; Strothoff,
Werner, 4040 Neuss, DE

㉖ Tensidbasis für seifenfreie Schmiermittel

㉗ Offenbart werden seifenfreie Schmiermittel auf der Basis von amphoteren Verbindungen, primären, sekundären und/oder tertiären Aminen und/oder Salzen derartiger Amine der allgemeinen Formeln



R⁴-NH-R⁵ (IIa)
R⁴-N⁺H₂-R⁵ X⁻ (IIb)
R⁴-NH-(CH₂)₃NH₂ (IIIa)
R⁴-NH-(CH₂)₃N⁺H₃ X⁻ (IIIb)
R⁴-N⁺H₂-(CH₂)₃-N⁺H₃ 2X⁻ (IIIc)
R⁴-NR⁷R⁸ (IVa) und/oder
R⁴-N⁺HR⁷R⁸ X⁻ (IVb)
enthaltend Alkyldimethylaminooxide und/oder Alkyloligoglycoside als nichtionische Tenside.

DE 42 06 506 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen
BUNDESDRUCKEREI 07. 93 308 036/30

14/51

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue Tensidbasis für an sich bekannte seifenfreie Schmiermittel, enthaltend Alkylamine und/oder amphotere Verbindungen, gegebenenfalls Wasser sowie weitere Zusatz- und/oder Hilfsstoffe.

Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der Schmiermittel als Kettenschmiermittel in der Lebensmittelindustrie. Insbesondere finden die erfindungsgemäßen Schmiermittel hier Verwendung zum Schmieren, Reinigen und Desinfizieren von automatischen Ketten- und Bandschmieranlagen, die beim Abfüllen von Lebensmitteln, vorzugsweise Getränken, in Glas- und Kunststoffflaschen, Dosen, Gläser, Fässer, Getränkecontainer (KEG), Papier- und Pappbehälter und dergleichen eingesetzt werden.

Die bisher als Schmiermittel eingesetzten Kettenschmiermittel basieren einerseits auf Fettsäuren in Form ihrer wasserlöslichen Alkali- oder Alkanolaminsalze oder auf Fettaminen in Form ihrer organischen oder anorganischen Salze.

Die DE-A-23 13 330 beschreibt Schmiermittel auf Seifenbasis, die wäßrige Mischungen von C₁₆—C₁₈-Fettsäuresalzen und oberflächenaktiven Substanzen enthalten.

Neben diesen Schmiermitteln auf Seifenbasis werden ansonsten hauptsächlich solche auf Basis von primären Fettaminen verwendet. So beschreibt die DE-A-36 31 953 ein Verfahren zum Schmieren von kettenförmigen Flaschentransportbändern in Getränkeabfüllbetrieben, insbesondere in Brauereien, sowie zum Reinigen der Bänder mittels eines flüssigen Reinigungsmittels, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die kettenförmigen Flaschentransportbänder mit Bandschmiermitteln auf Basis neutralisierter primärer Fettamine, die vorzugsweise 12 bis 18 C-Atome aufweisen und einen ungesättigten Anteil von mehr als 10% enthalten, schmiert und die Flaschentransportbänder mit kationischen Reinigungsmitteln, nämlich quaternären Ammoniumverbindungen wie Alkyltrimethylammonium-, Dialkyldimethylammonium- und Alkyldimethylbenzylammoniumchloriden oder organischen Säuren reinigt.

Schließlich sind im Stand der Technik weitere Kettenschmiermittel bekannt; so beschreibt die EP-A-00 44 458 Schmiermittelzubereitungen, die praktisch frei von Fettsäureseifen sind und die weiterhin ein carboxyliertes nichtionisches Tensid und ein Acylsarcosinat enthalten. Der pH-Wert dieser Produkte beträgt 7 bis 11 und liegt somit vorzugsweise im neutralen bis alkalischen Bereich.

Die DE-A-38 31 448 betrifft schließlich wäßrige, klarwasserlösliche, seifenfreie Schmiermittelzubereitungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Schmiermittelzubereitungen, insbesondere als Schmiermittel zum Transport von Glasflaschen oder Polyethylenterephthalat-Flaschen. Die im wesentlichen neutralen wäßrigen Schmiermittelzubereitungen (pH im Bereich von 6 bis 8) enthalten Alkylbenzolsulfonate, alkoxylierte Alkanolphosphate und Alkancarbonsäuren, gegebenenfalls neben üblichen Lösungsvermittlern, Lösungsmitteln, Entschäumungsmitteln und Desinfektionsmitteln.

Allerdings zeigen auch diese beiden oben beschriebenen Produkte noch folgende drei Nachteile:

1. Sie sind mikrobiologisch ungünstig, da sie hervorragende Wachstumsbedingungen für Mikroorganismen

schaffen.

2. Weiterhin zeigen sie nur eine geringe Reinigungskraft.

3. Schließlich weisen sie ein schwer zu kontrollieren-
des Schaumverhalten auf.

In der DE-A-39 05 548 werden Schmiermittel beschrieben, die mindestens ein sekundäres und/oder tertiäres Amin und/oder Salze derartiger Amine enthalten.

In jüngster Zeit werden häufig Getränke in Polyethylenterephthalat (PET)-Flaschen abgefüllt. Insbesondere für kohlenensäurehaltige Getränke wie Mineralwasser und Limonaden haben sich in diesem Bereich PET-Mehrwegflaschen bewährt. Während des Transportes der Flaschen in den Abfüllbetrieben kommen diese Flaschen mit Kettentransportband-Schmiermitteln in Kontakt. Ein mehr oder weniger großer Teil des Kettentransportband-Schmiermittels verbleibt an den Flaschen, trocknet an und führt teilweise zu Schädigungen dieser Flaschen. Insbesondere sind in der Anwendungstechnik Risse im PET-Material, sogenannte Spannungsrisse, festgestellt worden. Dies führt im Extremfall zum Platzen der Flasche.

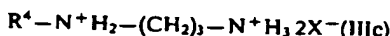
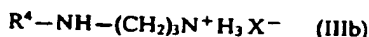
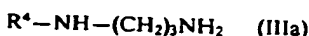
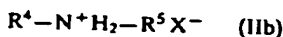
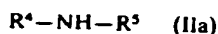
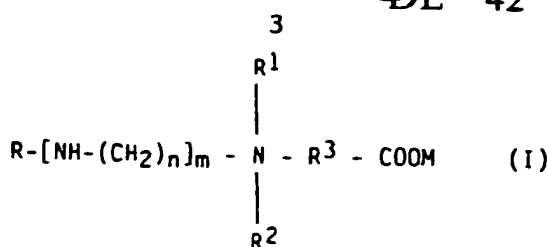
Aus diesem Grunde wurden bisher zur Schmierung der Flaschen praktisch ausschließlich seifenhaltige Kettentransport-Schmiermittel eingesetzt, die von den Herstellern jeweils auf ihre spezielle Eignung untersucht und freigegeben wurden. Allgemein im Stand der Technik bekannte Kettentransportband-Schmiermittel auf Alkylaminbasis, die wie oben aufgeführt, eine breite Verwendung im Stand der Technik für den Transport von anderen Getränkegebinden finden, führten scheinbar zu einer Schädigung der Flaschen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit darin, ein Kettentransportband-Schmiermittel zur Verfügung zu stellen, das den Bedürfnissen der Anwendungsseite dahingehend gerecht wird, daß der sogenannte Reibbeiwert gleich oder weniger 0,1 bis 0,12 beträgt, das Produkt gleichzeitig reinigt, schmiert und desinfiziert, das Produkt in möglichst geringen Konzentrationen einsetzbar ist, das Produkt die PET-Flaschen nicht schädigt, das Produkt unabhängig von der Wasserhärte einsetzbar ist und das Produkt insbesondere für den Mischbetrieb PET-Glas geeignet ist.

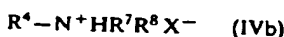
Überraschenderweise wurde gefunden, daß nicht die Alkylamine selbst, sondern die üblicherweise eingesetzten Hilfsstoffe wie nichtionische Tenside, insbesondere alkoxylierte Fettamine, Fettalkohole, alkoxylierte Fettalkohole, zu einer mehr oder weniger großen Schädigung der PET-Mehrwegflaschen führten.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wurde gelöst durch die Verwendung bestimmter nichtionogener Tenside, die sämtliche Anforderungen an Kettentransportband-Schmiermittel, wie oben aufgeführt, erfüllen.

Die vorliegende Erfindung betrifft seifenfreie Schmiermittel auf der Basis von amphoteren Verbindungen, primären, sekundären und/oder tertiären Aminen und/oder Salzen derartiger Amine der allgemeinen Formel (I), (IIa), (IIb), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa) und (IVb)



und/oder



wobei

R für einen gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, der gegebenenfalls durch -OH, -NH₂, -NH-, -CO-, -(CH₂CH₂O)₁- oder -(CH₂CH₂CH₂O)₁- substituiert sein kann,

R¹ für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, einen Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen Rest -R³COOM

R² nur für den Fall, daß M eine negative Ladung darstellt für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, oder einen Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,

R³ für einen gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, der gegebenenfalls durch -OH, -NH₂, -NH-, -CO-, -(CH₂CH₂O)₁- oder -(CH₂CH₂CH₂O)₁- substituiert sein kann,

R⁴ für einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, der als Substituenten mindestens einen Amin-, Imin-, Hydroxy-, Halogen- und/oder Carboxyrest aufweisen kann,

einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, der als Substituenten mindestens einen Amin-, Imin-, Hydroxy-, Halogen-, Carboxy- und/oder einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen aufweisen kann,

R⁵ für Wasserstoff oder - unabhängig von R⁴ - für einen Rest R⁴,

X⁻ für ein Anion aus der Gruppe Amidosulfonat, Nitrat, Halogenid, Sulfat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Phosphat oder R⁶-COO⁻ steht, wobei

R⁶ für Wasserstoff, einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 20 C-Atomen, die als Substituenten mindestens einen Hydroxy-, Amin- oder Iminrest aufweisen können, oder einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, der als Substituenten einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen aufweisen

kann, steht, und

R⁷ und R⁸ jeweils unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 20 C-Atomen, die als Substituenten mindestens einen Hydroxy-, Amin- oder Iminrest aufweisen können, oder einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, der als Substituenten einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen aufweisen kann,

10 M für Wasserstoff, Alkalimetall, Ammonium, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, einen Benzylrest oder eine negative Ladung,

n für eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 12,

m für eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 5 und

15 l für eine Zahl im Bereich von 0 bis 5 steht, enthaltend Alkyldimethylaminoxide und/oder Alkyloligoglycoside als nichtionische Tenside.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bevorzugt, für welche gilt:

R = gesättigter oder einfach oder mehrfach ungesättigter, linearer Alkylrest mit 10 bis 18 C-Atomen, der gegebenenfalls durch -CO- substituiert sein kann, insbesondere unsubstituierter, gesättigter linearer Alkylrest mit 12 bis 14 C-Atomen,

25 R¹ = Wasserstoff, Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen oder ein Rest -CH₂CH₂OH, insbesondere Wasserstoff oder Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen,

R² = Wasserstoff oder Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen, 30 R³ = Methylen- oder Di-methylen-rest, insbesondere Methylenrest,

M = Wasserstoff oder eine negative Ladung,

n = 2 oder 3, insbesondere 2

m = 0, 1 oder 2, insbesondere 0.

35 Hinsichtlich ihrer Anwendungseigenschaften zeigen die erfindungsgemäßen Schmiermittelkombinationen einen sehr guten Reibbeiwert, ein geringes Schaumverhalten, eine gute Reinigungswirkung sowie gute Hautverträglichkeit. Zusätzlich zu den genannten positiven Eigenschaften werden folgende Randbedingungen erfüllt: Mäßiges Schaumverhalten verbessert die Schmierwirkung an Problemzonen, wie Drehtellern, Wechslern usw., hohe Substantivität und damit hohe Schmierleistung auch bei ungünstigen Betriebsbedingungen (z. B. 40 Unterbandschmierung), allgemein einsetzbar auch bei apparativen Unzulänglichkeiten, guter Reinigungseffekt, hohe Kapillarakktivität und Filmbildung an Oberflächen, auch in Gegenwart von organischen Belastungen und Säuren oder Alkalien wirksam und auch als Konzentrat nicht korrosiv.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittelkombinationen sind beim Einsatz in der Getränkeindustrie im Gegensatz zu den bislang eingesetzten Kettenschmiermitteln sowohl unabhängig von der Wasserqualität als auch 45 schaumarm, lagerstabil bei tiefen Temperaturen, nicht korrosiv und besonders umwelt- und hautverträglich.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sind prinzipiell ebenso wie das Verfahren zu ihrer Herstellung aus "Fettamine und Folgeprodukte", Firmenschrift 50 der Hoechst AG, bekannt.

Beispiele für amphotere Verbindungen der allgemeinen Formel (I), die im Sinne der Erfindung auch bevorzugt eingesetzt werden, sind nachstehend genannt: Dodecyl-aminopropyl-glycin, Dodecyl-di(aminoethyl)-glycin, N-Dodecyl-N,N-dipropyl-glycin, N-Cocos-N,N-dimethylglycin (Cocos = Fettalkylreste mit vorzugsweise 12 bzw. 14 C-Atomen), N-Hexadecyl-N,N-dimethyl-glycin, N-Soja-N,N-dimethyl-glycin (Soja = ein- und zwei-

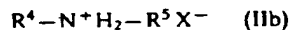
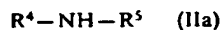
fach ungesättigte Fettalkylreste mit vorzugsweise 18 C-Atomen), N-Decyl-N,N-dimethylglycin, Dodecyl-di(aminopropyl)-glycin, C₁₀₋₁₈-Fettsäureamidoethyl-N-hydroxyethyl-glycin.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittel enthalten die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (IV) in Mengen von 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformulierung.

Mithin können derartige Schmiermittelkombinationen im Sinne der Erfindung ausschließlich aus den genannten amphoteren Verbindungen bestehen und der dazugehörigen Tensidbasis. Ferner umfaßt die Erfindung auch solche Schmiermittel-Formulierungen, die die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (IV) nur zu einem geringeren Anteil, vorzugsweise in Mengen von 5 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 12 Gew.-%, enthalten. Der Rest der Schmiermittel-Formulierungen besteht in diesem Falle vorzugsweise aus Wasser und zusätzlich gegebenenfalls aus Zusatz- und/oder Hilfsstoffen sowie der genannten Tensidbasis.

Als Schmiermittelbestandteile kommen ferner primäre, sekundäre und/oder tertiäre Amine und/oder Salze derartiger Amine in Betracht, wie sie — unter anderem — in der vorstehend zitierten deutschen Patentanmeldung DE-A-39 05 548 beschrieben sind.

Somit können die erfindungsgemäßen Schmiermittel primäre oder sekundäre Amine der allgemeinen Formeln (IIa) oder (IIb)



enthalten, wobei der Rest R⁴ bedeutet:

- einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, der als Substituenten mindestens einen Amin-, Imin-, Hydroxy-, Halogen- und/oder Carboxyrest aufweisen kann,
- einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, der als Substituenten mindestens einen Amin-, Imin-, Hydroxy-, Halogen-, Carboxy- und/oder einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen aufweisen kann,

und X⁻ für ein Anion aus der Gruppe Amidosulfonat, Nitrat, Halogenid, Sulfat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Phosphat oder

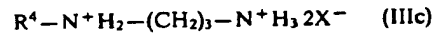
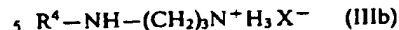
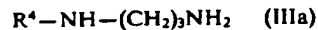
R⁶-COO⁻, mit R⁶ = Wasserstoff, einen gesättigten, einfach oder mehrfach ungesättigten, linearen oder verzweigten, gegebenenfalls durch -OH, -NH₂ oder -NH- substituierten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder einen entsprechenden Alkenylrest mit 2 bis 20 C-Atomen oder einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, der als Substituenten einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen aufweisen kann, steht und R⁵ für einen Rest R⁴ oder Wasserstoff.

Als Beispiele für sekundäre Amine der allgemeinen Formel (IIa) und (IIb) seien genannt:

Di-cocos-amin, Di-stearyl-amin, Di-talg-amin sowie entsprechende Salze, vorzugsweise die Acetate.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittel können sekundäre Diamine der allgemeinen Formeln (IIIa), (IIIb)

oder (IIIc)



enthalten, wobei die Reste R⁴ und X⁻ jeweils die vorstehend für die allgemeinen Formeln (IIa) und (IIb) angegebenen Bedeutungen haben.

Als Beispiele für sekundäre Diamine der allgemeinen Formeln (IIIa), (IIIb) und (IIIc) seien genannt:

N-Lauryl-propylendiamin und N-Talg-propylendiamin, jeweils in Form der freien Amine sowie in Form der Acetat-Salze.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Schmiermittel tertiäre Amine der allgemeinen Formeln (IVa) oder (IVb)



enthalten, wobei die Reste R⁴ und X⁻ jeweils die für die allgemeinen Formeln (IIa) und (IIb) angegebenen Bedeutungen haben und die Reste R⁷ und R⁸ jeweils unabhängig voneinander bedeuten:

- einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 20 C-Atomen, die als Substituenten mindestens einen Hydroxy-, Amin- oder Iminrest aufweisen können, oder
- einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, der als Substituenten eine Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen aufweisen kann.

Als Beispiele für tertiäre Amine der allgemeinen Formeln (IVa) und (IVb) seien genannt: N,N-Dipropyl-N-laurylamin, N,N-Dimethyl-N-laurylamin, N,N-Dimethyl-N-hexadecylamin, N,N-Dimethyl-N-cocosamin, N,N-Dimethyl-N-cetylamin sowie die entsprechenden Acetat-Salze.

Im Sinne der Erfindung ist es bevorzugt, zusätzlich zu den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) Gemische von sekundären Diaminen der allgemeinen Formeln (III) und tertiären Aminen der allgemeinen Formeln (IV) einzusetzen, beispielsweise ein Gemisch aus N-Laurylpropylen-diammoniumacetat und N,N-Dimethyl-N-lauryl-ammoniumacetat im Gewichtsverhältnis 1 : 2 bis 3 : 1, vorzugsweise 2 : 1.

Primäre, sekundäre und tertiäre Amine, die den vorstehend angegebenen allgemeinen Formeln (II), (III) und (IV) entsprechen, können nach literaturbekannten Verfahren hergestellt werden und werden zum Teil als Handelsprodukte angeboten, beispielsweise von der Hoechst AG, Frankfurt am Main, Deutschland, unter der Bezeichnung GENAMIN® oder von der Lonza AG, Basel, Schweiz, unter der Bezeichnung LONZABAC® 12.

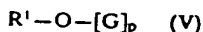
Das Gewichtsverhältnis der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zu den Aminen der allgemeinen Formeln (II), (III) und/oder (IV) ist nicht kritisch. Bevorzugt wird jedoch ein Gewichtsverhältnis von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zu den Verbindungen der allgemeinen Formeln (II), (III) und/oder (IV) im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 10, insbesondere ein Verhältnis von 5 : 1

bis 1 : 1, eingestellt. Das oben genannte Gewichtsverhältnis ist auf die Summe der gegebenenfalls einzeln eingesetzten Verbindungen (II), (III) und (IV) bezogen.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Schmiermittel als Hilfsstoffe Lösungsvermittler zum Erhalt einer homogenen, klarwasserlöslichen Anwendungslösung enthalten. Als solche kommen beispielsweise in Betracht: Alkohole, Polyalkohole, Ether oder Polyether, insbesondere Isopropanol, Butylglykol, Butyldiglykol oder Ethylenglykolether. Die Menge des zu verwendenden Lösungsvermittlers richtet sich im Einzelfall nach dem eingesetzten Betain bzw. Amin, der Fachmann wird im Einzelfall die erforderliche Menge an Lösungsvermittler durch Ausprobieren ermitteln. Im allgemeinen sind Zusätze an Lösungsvermittler im Bereich von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformulierung, hinreichend.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die einzusetzenden Alkyldimethylaminoxide mit einer Kettenlänge von 10 bis 18, insbesondere 12 bis 14 C-Atomen, im Alkylrest ausgestattet. Hierbei können die Alkylketten linear oder verzweigt, gesättigt, einfach oder mehrfach ungesättigt sein.

Alkyloligoglykoside im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen vorzugsweise Verbindungen der Formel (V).



in der

R^1 für einen Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, $[G]$ für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und

p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

Bevorzugt sind Alkyloligoglykoside, die sich von Aldosen bzw. Ketosen und wegen ihrer leichten Verfügbarkeit insbesondere von der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyloligoglykoside sind somit die Alkyloligoglucoside.

Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (V) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP-Grad), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Bevorzugt sind Alkyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0; besonders bevorzugt sind solche Alkyloligoglykoside, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt.

Der Alkylrest R^1 kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 22, vorzugsweise 8 bis 16, insbesondere 8 bis 10, Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Arachylalkohol, Behenylalkohol sowie deren technische Mischungen auf Basis von natürlichen Fetten und Ölen, beispielsweise Palmöl, Palmkernöl, Kokosöl oder Rindertalg.

Alkyloligoglykoside stellen bekannte Stoffe dar, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie erhalten werden können. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum hinsichtlich ihrer Struktur und Synthese sei auf die Europäische Patentanmeldung EP-A-03 01 298 verwiesen.

Im allgemeinen sind die genannten Tenside im Bereich von 1 bis 10 Gew.%, bezogen auf die Gesamtformulierung für die Benetzung der Ketten und Platten-transportbänder ausreichend. Die Aminoxide ebenso wie die Alkyloligoglykoside können jeweils allein oder im Gemisch eingesetzt werden.

Bekannte Hilfsstoffe des Standes der Technik sind beispielsweise alkoxylierte Fettamine, Fettalkohole oder alkoxylierte Fettalkohole. Diese Tenside haben jedoch den Nachteil einer erhöhten Spannungsrißkorrosionsbildung bei PET-Flaschen. Daher werden derartige Tenside im Sinne der vorliegenden Erfindung bevorzugt nicht eingesetzt. Sofern dies jedoch trotzdem erwünscht ist, so sollte jedoch ihr Anteil möglichst gering gehalten werden.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittel weisen vorzugsweise einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 11, insbesondere im Bereich von 6 bis 9, auf. Sofern der pH-Wert des Schmiermittels nicht bereits in diesem Bereich liegt, kann er durch Zugabe einer Säure, vorzugsweise einer Säure mit dem vorstehend definierten Anion X^- , beispielsweise mit Essigsäure auf den gewünschten Wert eingestellt werden.

Im Hinblick auf eine optimale Dosiermöglichkeit ist es ferner von Vorteil, daß die Schmiermittel eine dynamische Viskosität von weniger als 300 mPa·s, insbesondere von weniger als 150 mPa·s und besonders bevorzugt im Bereich von 5 bis 100 mPa·s — jeweils bei 20°C — aufweisen. Eine gesonderte Einstellung der Viskosität auf die genannten Werte ist im allgemeinen nicht erforderlich bzw. erfolgt gegebenenfalls durch Zusatz geeigneter Mengen des bevorzugten Verdünnungsmittels Wasser oder eines Lösungsvermittlers.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittel lassen sich durch einfaches Vermischen der Komponenten mit Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz der genannten Zusatz- und/oder Hilfsstoffe, herstellen.

Die vorliegende Erfindung betrifft schließlich die Verwendung von Schmiermitteln der vorstehend beschriebenen Art als Kettenschmiermittel in der Lebensmittelindustrie, insbesondere für automatische Ketten- und Bandschmieranlagen. Für diesen Anwendungszweck werden die erfindungsgemäßen Schmiermittel im allgemeinen noch mit Wasser verdünnt. Derartige wäßrige Anwendungslösungen enthalten in der Regel 0,01 Gew.-% Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (IV), vorzugsweise 0,01 bis 0,2 Gew.-% und insbesondere 0,02 bis 0,04 Gew.-% derartiger Verbindungen, sowie 0,1 bis 1 Gew.-% der genannten, erfindungsgemäßen Tenside.

Die erfindungsgemäßen Produkte verursachen im Gegensatz zu Standard-Seifenprodukten keine Spannungsrißkorrosion und können daher für PET und PC-Gebinde problemlos eingesetzt werden. (PET = Polyethylenterephthalat, PC = Polycarbonat). Besonders bevorzugt für klarwasserlösliche Konzentrate sind neutrale pH-Werte.

Die erfindungsgemäßen Schmiermittel eignen sich nämlich in der für die Ketten- und Bandschmierung erforderlichen Konzentration auch zum Reinigen von Leergut sowie Maschinen und Maschinenteilen.

Ferner sind die zentralen Schaumsysteme in der Lebensmittelindustrie teilweise mit fest installierten, automatischen Systemen ausgestattet, die nach Produktionsablauf oder in Pausen automatisch die Außenreinigung von Füllern, zylindronischen Gär- und Lagertanks, Transportunterbändern und anderen Maschinen und Anlagen bewirken.

Auch hier können die erfindungsgemäßen Schmiermittel mit großem Vorteil Verwendung finden.

Somit betrifft die vorliegende Erfindung ferner die Verwendung von Schmiermitteln der vorstehend beschriebenen Art zum Desinfizieren und Reinigen von Leergut, Maschinen und Anlagen in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie.

Beispiele

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. In den erfindungsgemäßen Beispielen 1 und 2 werden der Reibungswiderstand und das Schaumverhalten von erfindungsgemäßen Schmiermittelformulierungen aufgezeigt. Zum Vergleich dienen die Vergleichsbeispiele 1 bis 3, die Produkte des Standes der Technik betreffen.

Alle Prozentangaben in den nachstehenden Formulierungs-Beispielen beziehen sich auf Gewichtsprozent.

Die PET-Flaschen werden mit kohlenensäurehaltigem Wasser von 4,5 Vol% CO₂ gefüllt und entsprechend verschlossen. Die Flaschen werden im Bodenbereich in die zu prüfende Substanz (siehe Tabelle 1) getaucht und bei 38°C für 72 Stunden gelagert. Danach wird die Flasche bemustert (von keine Spannungsrisse bis zerstörte Flasche).

Die Versuche zur Messung des Reibungswiderstandes, im folgenden kurz "Reibbeiwert" genannt, sind auf einem Technikums-Flaschentransportband unter folgenden Bedingungen durchgeführt worden:

Messung des Reibwiderstandes von 20 mit Wasser gefüllten 0,5 l Euro-Bierflaschen als Zugspannung mit einem Dynamometer.

Flaschentransportgeschwindigkeit: ca. 1 m/s Besprühen des Flaschentransportbandes mit 0,4%iger Bandschmiermittellösung, wie in den Beispielen genannt.

Sprühleistung der Düsen: 4 l/h, 1 Düse pro Band.

Der im folgenden angegebene Reibbeiwert "μ" ergibt sich als der Quotient der gemessenen Zugspannung für eine Flasche zum Gewicht der Flasche in Gramm.

Weiterhin wurden die Produkte mit Hartwasser (16° d) nach den Bestimmungen der DIN 53 902 getestet.

Das Schaumverhalten wird nach folgenden Klassen beurteilt:

0 = schaumfrei

1 = vereinzelte Schaumblasen

2 = geringes Schäumen, nicht störend

3 = Schäumen, störend

4 = starkes Schäumen, nicht akzeptabel, Schaum unter dem Band.

Der Reibbeiwert sollte zur ausreichenden Schmierleistung bei oder kleiner gleich 0,10 bis 0,12 liegen. Bei Überschreiten von 0,15 läßt die Schmierwirkung und somit der einwandfreie Transport deutlich nach.

Die Klarwasserlöslichkeit der Anwendungslösungen sollte auch über einen längeren Versuchszeitraum gewährleistet sein, um Ablagerungen in Kugelventilfiltern, Düsen, Sprüh- und Verteilsystem, Band und Transportgut zu vermeiden.

Die Schaumentwicklung sollte gering sein, da übermäßiger Schaum nicht nur den Arbeitsablauf (automatischer bottle inspector) und die Arbeitssicherheit (Rutschgefahr) stört, sondern darüber hinaus auch das Etikett aufweichen und in das noch nicht verschlossene Gefäß dringen kann. Zusätzlich wird durch übermäßige Schaumentwicklung der Reibbeiwert verschlechtert.

Tabelle 1

	Cocosfettamin + 12EO	mittelstarke Risse
5	Oleylamid + 5EO	viele Risse
	2 Hydroxyfettalkoholethoxylat	viele Risse
	Oleyl-cetylpropylenglycolether	viele Risse
	Oleyl-cetylalkohol + 5EO	viele Risse
	Alkylbenzolsulfonat	keine Risse
10	Cocosalkyldimethylaminooxid	keine Risse
	C ₈₋₁₀ Glycosid _n = 1,6 (70% Aktivsubstanz)	fast keine Risse
	C ₈₋₁₀ Glycosid _n = 1,4 (60% Aktivsubstanz)	keine Risse
15	C ₈₋₁₀ Glycosid _n = 1,7 - 1,8	fast keine Risse

20 Anionische Tenside wie das Alkylbenzolsulfonat lassen sich nicht in die kationisch reagierenden Kettengleitmittel auf Alkylaminbasis einarbeiten, so daß nur noch Aminoxide und Alkylpolyglucoside für den Einsatz in entsprechenden Kettengleitmitteln verbleiben.

Beispiel 1

30 6% Cocospropyldiammoniumacetat
6% Cocodipropyldiammoniumacetat
3% Cocosalkyldimethylaminooxid
85% Wasser

Reibbeiwert: 0,14
Schaumverhalten: schäumend
Eignung: wenig Risse
Klarwasserlöslichkeit: absolut klar

Beispiel 2

40 6% Cocospropyldiammoniumacetat
6% Cocodipropyldiammoniumacetat
3% C₈₋₁₀ Glycosid_n = 1,4 (60% Aktivsubstanz)
85% Wasser

45 Reibbeiwert: 0,10
Schaumverhalten: mäßigschäumend
Eignung: keine Ribbildung
Klarwasserlöslichkeit: absolut klar

Vergleichsbeispiel 1

50 8% Laurylpropyldiammoniumacetat
4% N,N-Dimethyl-N-laurylammoniumacetat
88% Wasser

55 Reibbeiwert: 0,10
Schaumverhalten: nicht schäumend
PET-Eignung: wenig Risse
Klarwasserlöslichkeit: opak

Vergleichsbeispiel 2

60 6% Cocospropyldiammoniumacetat
6% Cocodipropyldiammoniumacetat
88% Wasser
65 Reibbeiwert: 0,10
Schaumverhalten: schwach schäumend
PET-Eignung: keine Risse

Klarwasserlöslichkeit: schwach opak

Vergleichsbeispiel 3

6% Cocospropyldiammoniumacetat
6% Cocosdipropyldiammoniumacetat
3% Cocosfettamin + 12EO
85% Wasser

Reibbeiwert: 0.11

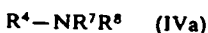
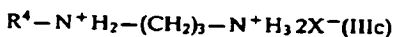
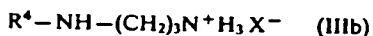
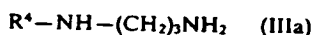
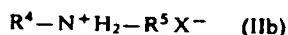
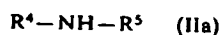
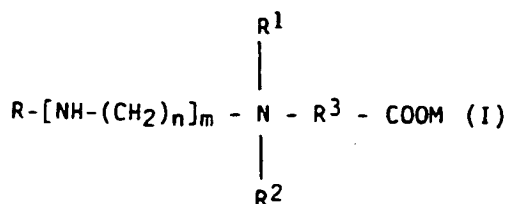
Schaumverhalten: schwach schäumend

PET-Eignung: starke Risse

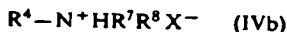
Klarwasserlöslichkeit: absolut klar

Patentansprüche

1. Seifenfreie Schmiermittel auf der Basis von amphoteren Verbindungen, primäre, sekundären und/oder tertiären Aminen und/oder Salzen derartiger Amine der allgemeinen Formel (I), (IIa), (IIb), (IIIa), (IIIb), (IIIc), (IVa) und (IVb)



und/oder



wobei

R für einen gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, der gegebenenfalls durch -OH-, -NH₂-, -NH-, -CO-, -(CH₂CH₂O)₁- oder -(CH₂CH₂CH₂O)₁- substituiert sein kann,
R¹ für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, einen Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen oder einen Rest -R³COOM
R² nur für den Fall, daß M eine negative Ladung darstellt für Wasserstoff, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, oder einen Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen,
R³ für einen gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen, der gegebenenfalls durch -OH-, -NH₂-, -NH-, -CO-, -(CH₂CH₂O)₁- oder -(CH₂CH₂CH₂O)₁- substituiert sein kann,

R⁴ für einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen, der als Substituenten mindestens einen Amin-, Imin-, Hydroxy-, Halogen- und/oder Carboxyrest aufweisen kann,

einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, der als Substituenten mindestens einen Amin-, Imin-, Hydroxy-, Halogen-, Carboxy- und/oder einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 6 bis 22 C-Atomen aufweisen kann,

R⁵ für Wasserstoff oder - unabhängig von R⁴ - für einen Rest R⁴,

X⁻ für ein Anion aus der Gruppe Amidosulfonat, Nitrat, Halogenid, Sulfat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Phosphat oder R⁶-COO⁻ steht, wobei

R⁶ für Wasserstoff, einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 20 C-Atomen, die als Substituenten mindestens einen Hydroxy-, Amin- oder Iminrest aufweisen können, oder einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, der als Substituenten einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen aufweisen kann, steht, und R⁷ und R⁸ jeweils unabhängig voneinander für einen substituierten oder unsubstituierten, linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen oder Alkenylrest mit 2 bis 20 C-Atomen, die als Substituenten mindestens einen Hydroxy-, Amin- oder Iminrest aufweisen können, oder einen substituierten oder unsubstituierten Phenylrest, der als Substituenten einen Alkylrest mit 1 bis 20 C-Atomen aufweisen kann,

M für Wasserstoff, Alkalimetall, Ammonium, einen Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen, einen Benzylrest oder eine negative Ladung,

n für eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 12,

m für eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 5 und

l für eine Zahl im Bereich von 0 bis 5 steht, enthaltend Alkyldimethylaminooxide und/oder Alkyloligoglycoside als nichtionische Tenside.

2. Schmiermittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I)

R für einen gesättigten oder einfach oder mehrfach ungesättigten, linearen Alkylrest mit 10 bis 18 C-Atomen, der gegebenenfalls durch -CO- substituiert sein kann, insbesondere einen unsubstituierten, gesättigten linearen Alkylrest mit 12 bis 14 C-Atomen,

R¹ für Wasserstoff, Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen oder ein Rest -CH₂CH₂OH, insbesondere Wasserstoff oder Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen,

R² für Wasserstoff oder Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen,

R³ für Methylen- oder Di-methylenrest, insbesondere Methylenrest,

M für Wasserstoff oder eine negative Ladung,

n für 2 oder 3, insbesondere 2

m für 0, 1 oder 2, insbesondere 0, steht.

3. Schmiermittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (IV), in einer Menge von 1 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformulierung, enthalten.

4. Schmiermittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Verbindungen der allgemeinen Formeln (I) bis (IV), in einer Menge von 5 bis

15 Gew.-%, insbesondere 10 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtformulierung, enthalten.

5. Schmiermittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich Wasser und gegebenenfalls Zusatz- und/oder Hilfsstoffe enthalten. 5

6. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zu den Verbindungen der Formeln (II), (III) und/oder (IV) im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 10, insbesondere im Verhältnis 5 : 1 bis 1 : 1 eingestellt ist. 10

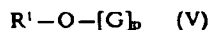
7. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hilfsstoffe Lösungsvermittler und/oder pH-Regulatoren enthalten. 15

8. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 11, insbesondere im Bereich von 6 bis 9, aufweisen. 20

9. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine dynamische Viskosität von weniger als 300 mPa·s, insbesondere im Bereich von 5 bis 100 mPa·s aufweisen. 25

10. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkyldimethylaminooxide einen geradkettigen oder verzweigten, gesättigten, einfach oder mehrfach ungesättigten Alkylrest mit 10 bis 18, insbesondere 12 bis 14 C-Atomen aufweisen. 30

11. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkyloligoglycoside Verbindungen der Formel (V) 35



umfassen, wobei 40

R^1 für einen Alkylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 bis 16 Kohlenstoffatomen,

$[G]$ für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und

p für eine Zahl im Bereich von 1 bis 10 steht. 45

12. Schmiermittel nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkyloligoglycoside sich von Aldosen und/oder Ketosen, insbesondere der Glucose ableiten. 50

13. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie Alkyloligoglucoside enthalten. 55

14. Schmiermittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 10 Gew.-% an Alkyloligoglycosiden und/oder Aminoxiden enthalten. 60

15. Verwendung der Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14 als Kettenschmiermittel in der Lebensmittelindustrie, insbesondere für automatische Ketten- und Bandschmieranlagen. 65

16. Verwendung der Schmiermittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14 zum Reinigen von Leergut, Maschinen und Anlagen in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie.